

## PRODUCTION OF SYNTHESIZED RESIN LIGHT TRANSMISSION BODY

Patent Number: JP5173025  
Publication date: 1993-07-13  
Inventor(s): KOIKE YASUHIRO; others: 04  
Applicant(s):: YASUHIRO KOIKE; others: 01  
Requested Patent: ☐ JP5173025  
Application Number: JP19910357673 19911226  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G02B6/00 ; G02B6/18  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To produce a multimode light transmission body having excellent characteristics and continuous distribution of refractive index by controlling differences of refractive indexes and concentrations among monomers in a mixture liquid of plural radical copolymerizable monomers to specified ranges.

**CONSTITUTION:** A mixture liquid consisting of plural radical copolymerizable monomers is gradually supplied to a cylindrical chamber which is horizontally held and rotates around the center axis. Radical polymn. is effected as monomers polymerize through a gelatinized state from the wall of the chamber to the inner part of the chamber. These respective monomers have different ratio of unreacted monomer concn. in the gel to monomer concn. in the mixture liquid, and the difference of refractive index of monomers as homopolymers is specified to 0.005. The proportion of monomer compsn. in the obtd. polymer is controlled so that proportion of monomers having higher reactivity is decreased along the progressing direction of the polymn as to the ratio of unreacted monomer concn in the gel to monomer concn. in the mixture liquid. Thereby, the obtd. light transmission body has continuous gradient of refractive index along the progressing direction of polymn.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-173025

(43) 公開日 平成5年(1993)7月13日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B	6/00	3 6 6	7036-2K	
	6/18		7036-2K	

審査請求 未請求 請求項の数4(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-357673

(22) 出願日 平成3年(1991)12月26日

(71) 出願人 591061046

小池 康博

神奈川県横浜市緑区市が尾町534の23

(71) 出願人 000231682

日本石油化学株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(72) 発明者 小池 康博

東京都目黒区大岡山1-31-30

(72) 発明者 二瓶 栄輔

神奈川県川崎市中原区下小田中6-15-29

(72) 発明者 松村 泰男

神奈川県横浜市泉区上飯田4663-1-205

(74) 代理人 弁理士 前島 肇

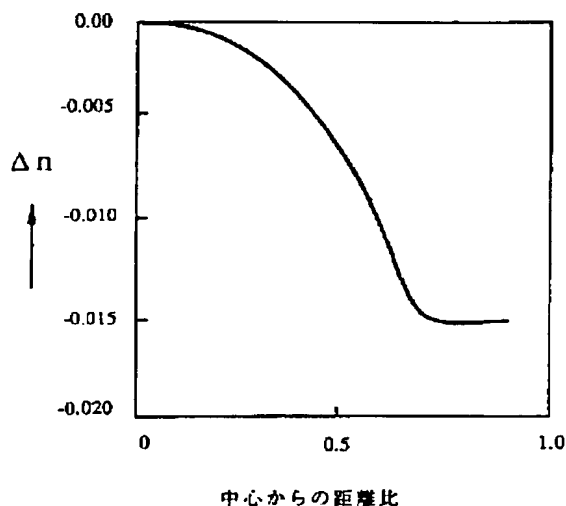
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成樹脂光伝送体を製造する方法

(57) 【要約】

【目的】 従来の重合反応による屈折率分布型合成樹脂光伝送体の製造方法の欠点を改良し、かつ重合状態に関する新たな知見に基づき、優れた特性の連続した屈折率分布を有する多モード型光伝送体をきわめて生産性よく得ることができる製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 水平に保持され中心軸のまわりに回転する円筒状容器内に、複数のラジカル共重合性モノマーからなる混合液を徐々に供給し、モノマー間の屈折率の差および濃度差を特定の範囲に制御することにより、重合進行方向に連続した屈折率勾配を有する合成樹脂光伝送体を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水平に保持され中心軸のまわりに回転する円筒状容器内に、複数のラジカル共重合性モノマーからなる混合液を徐々に供給し、円筒状容器壁から該モノマーがゲル化状態を経過して容器内部へと重合することによりラジカル重合を進行させるに際し、各モノマーについてのゲル内未反応モノマー濃度と混合液モノマー濃度との比が実質的に互いに相違する複数のモノマーであって、該モノマーのホモ重合体とした場合の屈折率の差が少なくとも0.005である複数のモノマーを用いることを特徴とする、得られる重合体中のモノマー組成比においてゲル内未反応モノマー濃度と混合液モノマー濃度との比がより高い方のモノマーを含む割合が重合進行方向に沿って減少する勾配を有することにより重合進行方向に対して連続した屈折率勾配を有する多モード型合成樹脂光伝送体を製造する方法。

【請求項2】 前記各ラジカル共重合性モノマーのモノマー反応性比 $r$ が0.2以上である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記各ラジカル共重合性モノマーのモノマー反応性比 $r$ が0.5以上である請求項2に記載の方法。

【請求項4】 前記ラジカル共重合性モノマーからなる混合液が少なくともメチルメタクリレートおよびベンジルメタクリレートを含む請求項1に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、屈折率が一定方向に沿って連続的に変化する任意の屈折率分布を持つ多モード型合成樹脂光伝送体を製造する方法に関するものである。更に詳しくは、重合開始端に生ずるゲル中におけるモノマーの拡散あるいは排除効果を利用しながら重合反応を進行させ、それにより一定方向に屈折率が連続的に変化する屈折率分布を持つ光学レンズあるいは光ファイバーなどの多モード型合成樹脂光伝送体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 レンズ、ファイバーなどの光を伝送する光伝送体には、伝播する光のモードに関し、単一モード（シングルモード）型と多モード（マルチモード）型の二種がある。多モード型の中でも屈折率が一定方向に連続的に変化する屈折率分布を持つグレーデッドインデックス型光伝送体は、凸レンズ作用を持つ棒状レンズ、凹レンズ作用を持つ棒状レンズあるいは広帯域の光伝送ファイバーとして広く利用されている。なかでも、透明合成樹脂製の光伝送体は、石英製の光伝送体に比べて軽量性、経済性、取扱い易さ、耐衝撃特性、柔軟性等に優れ近年その用途を広げてきている。

【0003】 ここで特定円筒状容器内の重合反応による合成樹脂製の屈折率分布型光伝送体の製造方法として

は、従来以下の方法が提案されている。すなわち特公昭52-5857号公報（対応アメリカ特許第3,955,015号）では、あらかじめ製造した三次元の網目構造を有する特定の重合反応進行過程にある透明固体物体に、異なる屈折率を有する重合体を形成するモノマーを拡散移動させた後、全体の重合反応を終結させて屈折率分布型光伝送体を得る方法を提案している。しかしながら、この方法においては、あらかじめ製造する透明固体物体の形状保持のため、透明固体物体を多官能のラジカル重合性モノマーを用いて三次元の網目構造にする必要がある。このため、あらかじめ別途に製造するという手間がかかるほかに、製造された重合体は三次元の網目構造を有するものとなり、熱可塑性が小さくなって延伸加工などの後加工が難しいという問題がある。すなわち、実用性のある合成樹脂光伝送ファイバーは、その製造過程において延伸処理を施し、繊維としての腰の強さと引張強度を与えることが好ましいが、上記方法によって得られる光伝送体は、本質的に三次元網目構造を有するために延伸することが困難である。

【0004】 特公昭54-30301号公報および特開昭61-130904号公報では、2種のモノマーのモノマー反応性比 $r_1$ 、 $r_2$ の相違に着目し、屈折率勾配を有する光伝送体の製造方法を提案している。しかし、モノマーのモノマー反応性比の違いを利用する上記方法では、当然ながらラジカル共重合反応性比 $r_1$ と $r_2$ の差が大であるほど好ましく、その結果としてホモ重合体の生成が優先することになり、ホモ重合体の巨大分子を生成して相分離するため、得られた光伝送体を白濁させ、光伝送効率が低下する場合がある。更にモノマー反応性比の差を大きくするため、例えば特公昭54-30301号公報の実施例に用いられている安息香酸ビニル、 $\alpha$ -クロロ安息香酸ビニル、あるいは特開昭61-130904号公報の実施例に用いられているフェニル酢酸ビニルなどのような重合速度の低いモノマーを一方のモノマーとして使用せざるを得ない。モノマー反応性比が大きく相違するモノマーを使用するということは、とりもなおさず共重合性のかかなり悪いモノマーを用いることである。その結果、重合反応性のよいモノマーが先に重合し、重合反応の最終段階では重合反応性の悪いモノマーが高濃度で存在することになり、残存モノマーの重合のために重合反応の終了までに時間がかかるほか、極端な場合には残存モノマーの除去を必要とする場合があった。更に残存モノマーの存在は、光伝送体の引張強度、伸び、腰の強さなどの機械的強度、残存モノマーの後重合または分解などによる伝送体の長期安定性などに悪影響を及ぼす。

【0005】 ここで、本発明者らは、ラジカル反応により共重合樹脂が生成する過程を深く考察した。すなわち、モノマーが重合するに従いモノマー液の粘度が上昇しゲル状態になると、成長ポリマーラジカルは分子量が

3

大であるために同ゲル中の拡散が困難になる。このような場合、ラジカル反応における停止反応としての成長ポリマーラジカル同士の2分子反応は進行し難く、その結果重合速度が増大する。ここで重合が進行し成長ポリマーラジカルが更に成長するには、原料モノマーがゲル中に拡散し、成長ポリマーラジカルへ十分に補給され続けることが必要である。上記のような現象は、いわゆるゲル効果としてラジカル重合において認められているものである。そして、ラジカル重合を円筒状容器内の反応液の任意の一端からこのゲル効果を奏するように行くと、重合は任意の重合開始端から一定の進行方向に沿って順次進行し、最終的には他の一端まで進行する。ここで、本発明者らは、複数、例えば2種の異なる原料モノマーがゲル中のポリマー成長ラジカルに結合する過程について更に考察を進めた。すなわち、モノマーがゲル化すると、ゲル中の未反応モノマー間にいわば分別が生じ、一方のモノマーが選択的にゲル内へ拡散されることになる。またモノマーが混合液からゲル中へ補給され、拡散し、成長ポリマーラジカルに成長末端に到達する際、2種のモノマーにおいてゲル内移動速度が異なれば、一方のモノマーのみが選択的にポリマーラジカル成長末端に到達し、その結果このような移動速度の早いモノマーが選択的に成長末端に結合することになる。その結果として、ゲル内未反応モノマー濃度と混合液モノマー濃度の比が、複数のモノマーの間において互いに相違することとなる。このように相違する結果となるのは、モノマー反応性比によるものではないことは明らかである。

【0006】更には、水平に保持され中心軸のまわりに回転する円筒状容器内に、複数のラジカル共重合性モノマーからなる混合液を徐々に供給し、ゲル層を容器壁から容器内部へ向かって順次移動させつつ、遠心力を利用しながらモノマーをラジカル重合させることにより、より均一な重合体が生成することを見いだした。本発明者らはこのような知見に基づき、新たな共重合方法に従った合成樹脂光伝送体の製造方法を発明するに至った。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような点に鑑み、従来の重合反応による屈折率分布型合成樹脂光伝送体の製造方法の欠点を改良し、かつ重合状態に関する新たな知見に基づき、優れた特性の連続した屈折率分布を有する多モード型光伝送体がきわめて生産性よく得られる製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、水平に保持され中心軸のまわりに回転する円筒状容器内に、複数のラジカル共重合性モノマーからなる混合液を徐々に供給し、円筒状容器壁から該モノマーがゲル化状態を経過して容器内部へと重合することによりラジカル重合を進行させるに際し、各モノマーについてのゲル内未反応モノマー濃度と混合液モノマー濃度との比が実質的に互いに

4

相違する複数のモノマーであって、該モノマーのホモ重合体とした場合の屈折率の差が少なくとも0.005である複数のモノマーを用いることを特徴とする、得られる重合体中のモノマー組成比においてゲル内未反応モノマー濃度と混合液モノマー濃度との比がより高い方のモノマーを含む割合が重合進行方向に沿って減少する勾配を有することにより重合進行方向に対して連続した屈折率勾配を有する多モード型合成樹脂光伝送体を製造する方法に関する。更に第2および第3の発明は、前記各ラジカル共重合性モノマーのモノマー反応性比 $r$ が0.2以上、より好ましくは0.5以上である上記発明に関する。

【0009】以下、本発明を更に説明する。本発明は、水平に保持され中心軸のまわりに回転する円筒状容器内に複数のモノマーからなる混合液を徐々に供給し、円筒状容器内壁から容器内部に向かって順次ゲル効果を利用してラジカル共重合反応を進行させる。円筒状容器の寸法は特に限定されず任意の寸法のものを採用でき、その内径は1~70mmのものが適当である。

【0010】重合に際しては溶媒を使用することもできるが、溶媒を使用した場合には重合後の溶媒除去工程が必要となり、また溶媒除去による弊害が生ずるために通常は溶媒を用いずモノマーそれ自体を溶媒の代わりとして重合することが好ましい。

【0011】すなわち、まず、水平に保持され中心軸のまわりに回転する円筒状容器内の壁側から適宜の公知の方法により熱、紫外線などのラジカル発生のためのエネルギーを局部的に与え、モノマー混合液の容器内壁に接する部分に温度の高い、または、紫外線強度の大きい部分を発生させ、これにより同部分にラジカルを高濃度に生成させ重合反応を優先的に進行させる。容器の回転数は、供給したモノマー混合液が遠心力で円筒容器壁に均一な厚みの液膜を生成するために必要な回転数以上であればよく、その値は容器の直径により異なるが、例えば直径10mm程度の円筒容器では800rpm以上、好ましくは1000rpm程度でよい。しかし、モノマーのゲル化状態が破壊あるいは攪乱されるような不均一な回転や攪拌などの機械的運動を円筒状容器に対して与えることは好ましくない。

【0012】ラジカル重合のための紫外線の波長、加熱温度などは、使用するモノマーの種類により任意に選択できる。例えば、加熱温度範囲としては室温から150℃の範囲が例示される。いずれの場合にもベンゾイルパーオキサイド(BPO)などの公知のラジカル重合開始剤あるいは光重合増感剤の任意の量を必要に応じて混合する。また、光重合と熱重合とを併用することもできる。

【0013】ラジカル重合反応が進行しモノマー混合液の粘度が増加して、ゲル化状態が発現すると、そのゲル中に存在するポリマー成長ラジカルは同ゲル中を拡散し

難くなり、重合反応の停止反応が起こる確率は小さくなる。この結果、ゲル部分における重合速度は増大する。ゲル中のラジカル成長末端は、ゲル内部の未反応モノマーと更に結合して重合が進行し最終的な樹脂となると共に、ゲルはその重合した樹脂前面の重合進行方向に向かって順次生成し重合して行く。このようにしてゲル効果を利用しながら、円筒状容器内の壁側から順次円筒状容器の内部に向かって重合反応を進行させることが可能となる。重合は円筒状容器内の壁側から開始する。

【0014】ここでゲルとは、その中ではポリマー成長ラジカルが実質的に拡散し難い程度まで粘度が上昇したオリゴマーまたは重合体をいう。このオリゴマーまたは重合体は、モノマー混合物中の複数のモノマーのいずれかのみ、または複数からなるものでもよい。ある場合には、生成ゲルはモノマー混合液から析出することもある。しかし、生成ゲル内においてモノマーの移動が不可能なほど重合度の上昇した重合体は含まれない。なお、重合速度をあまり速くすると、明瞭なゲル化状態を発現することなく重合が完了するので好ましくない。この点から重合速度は、ゲル内においてモノマーが十分に移動できる程度の重合時間を取るよう適宜に決定する。通常は1~100時間の範囲から選択される。

【0015】重合開始後の早期に円筒状容器の内壁にゲルを定着させることによりゲル効果が十分に得られる。このためには、重合すべきモノマーと親和性の大きい材質からなる円筒状容器を使うことが好ましい。例えば、ゲル相内へより拡散し易い方のモノマーと同一、または同モノマーと親和性が大きいモノマーにより構成される重合体からなる円筒状容器を使用することが好ましい。

【0016】本発明においては、ゲル内未反応モノマー濃度と混合液中のモノマー濃度との比が互いに実質的に相違するモノマーを用いることが肝要である。ここで、ゲル内未反応モノマー濃度とは、ゲル中のポリマー成長末端付近のゲル中に残存する未反応モノマー混合物におけるモノマー濃度を示す。また混合液中のモノマー濃度とは、前記ゲルと接触するモノマー混合液中におけるモノマーの濃度を示す。2種のモノマー $M_1$ 、 $M_2$ についてゲル内未反応モノマー濃度、混合液中のモノマー濃度をそれぞれ $M_1^g$ 、 $M_2^g$ 、 $M_1^l$ 、 $M_2^l$ とすると、ゲル内未反応モノマー濃度と混合液中のモノマー濃度との比が互いに相違するとは、下記式数1で示される関係が成立することである。

【数1】

$$\frac{M_1^g}{M_1^l} \neq \frac{M_2^g}{M_2^l}$$

ここで、上記各濃度比が同一のモノマーの混合物では、ゲル内モノマー組成比と混合液モノマー組成比とが同一となる。このような系では製造される重合体に含まれるモノマー組成比は単にモノマーの反応性比によって決定

されることになり、前述のような欠点が生じるので好ましくない。すなわち、重合反応性のよいモノマーが先に重合し、重合反応の最終段階では重合反応性の悪いモノマーが高濃度で存在することになり、残存モノマーの重合のために重合反応の終了までに時間がかかるほか、極端な場合には残存モノマーの除去を必要とする場合があるので好ましくない。

【0017】すでに述べたように本発明に従えば、ゲルの生成によりゲル内に存在する未反応モノマーに分別効果が生じ、その結果特定のモノマーの偏在が生じる。また、モノマー混合液からモノマーがゲル内部へと移動するが、その速度もモノマーによって相違する。この結果、モノマー混合液中のモノマー組成比とゲル内モノマー（未反応）組成比は異なる。重合途中で生成するゲルの内部においては、ポリマー成長ラジカルは実質的に拡散し難いが、前記モノマーはいずれも十分な拡散速度を有することが必要である。なぜならば、ゲルに接するモノマー混合液中からゲル中に存在するポリマー成長ラジカルの成長末端へとモノマーが補給されなければ当然ながら重合は進行し得ないからである。

【0018】本発明に用いるモノマーとしては、前述のゲル内未反応モノマー濃度と混合液中のモノマー濃度との比が互いに実質的に相違する複数のモノマーであるほか、あらかじめ別途に重合した各モノマーのホモ重合体について測定した屈折率も相違することが必要である。すなわち、モノマーをホモ重合体とした場合の屈折率の差が少なくとも0.005であるモノマーを選択する。このようなモノマーを前記容器内に徐々に、あるいは2回以上に分割して供給することもできる。このようにして得られる重合体中のモノマー組成比において、ゲル内未反応モノマー濃度と混合液モノマー濃度との比がより高い方のモノマーを含む割合が重合進行方向に沿って減少する勾配を有することにより、重合進行方向に対して屈折率勾配を有する合成樹脂光伝送体が得られる。ホモ重合体の屈折率の差が0.005よりも小さいモノマー混合物を用いると、たとえ得られた重合体のモノマー組成比が勾配を有したとしても肝心な屈折率が勾配を有することにはならない。または重合して透明で屈折率の差が少なくとも0.005である、少なくとも2種の異なる重合体を与えるモノマーからなる混合物であって、始め低屈折率重合体を与えるモノマー成分が多く、徐々に高屈折率重合体を与えるモノマー成分が多くなるように、あるいは始め高屈折率重合体を与えるモノマー成分が多く、徐々に低屈折率重合体を与えるモノマー成分が多くなるように混合比率を変更しつつ、徐々にあるいは2回以上に分割して供給することもできる。

【0019】モノマーの供給は、任意の一定速度で供給する場合には5~50時間程度を費やして徐々に行えばよい。また2回以上に分割して供給する場合は、前回供給したモノマーがほぼ重合した後、次のモノマーを供給

することが望ましい。いずれの場合でも、モノマーの供給が速すぎると、モノマーの拡散効果が働き難くなるため、中心付近まで分布がし難くなったり、あるいは重合熱の除去が不十分となり、発泡し易くなる。

【0020】本発明のモノマーについては、任意の方法により実際にゲル内の未反応モノマー濃度および混合液モノマー濃度を測定し決定することもできる。しかし、実用上はゲル中のモノマー濃度について測定することは容易ではない。従って、通常は簡便のために下記のモノマー固相体積による方法、またはモノマーの溶解性パラメーターによる方法のいずれかの基準によりモノマーを選択することが好ましい。

#### (1) モノマーの固相体積

モノマーのゲル内移動はモノマーの固相体積に関係するところから、モノマー混合物中の2種のモノマーM<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>の固相体積をV<sub>1</sub>、V<sub>2</sub>とすると、下記式数2を満足するような2種のモノマーを選択すればよいことになる。

【数2】

$$\left| \frac{V_1 - V_2}{V_1} \right| < 0.01$$

ここで、モノマーの固相体積は、モノマーを構成する原子のファンデルワールス半径および原子間距離より求めることができる（例えば、G.L.Slonimskii et al.の方法（Vysokomol. soyed. A12: No. 3, 494-512, 1970を参照）による）。

#### (2) モノマーの溶解性パラメーター

モノマーの溶解性パラメーターもゲル内移動速度に関係

する。従って、同様にモノマー混合物中の2種のモノマーM<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>の溶解性パラメーターをδ<sub>1</sub>、δ<sub>2</sub>、またゲルを構成するポリマーの溶解性パラメーターをδ<sub>p</sub>とすると、下記式数3を満足するような2種のモノマーを選択すればよい。

【数3】

$$\frac{|\delta_1 - \delta_2|}{\delta_p} \times 100 > 0.2 (\%)$$

ここで、モノマーおよびポリマーの溶解性パラメーターは、次式数4により計算で求めることができる〔HOYE et al.の方法（POLYMER HANDBOOK, Third edition, VI 1/519 (Wiley Interscience社発行)を参照)〕。

【数4】

$$\delta = \frac{d \sum G}{M}$$

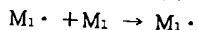
ここで、dおよびMはそれぞれモノマーまたはポリマーの密度および分子量を示す。Gはグループモラーアトラクションコンスタント（Group Molar Attraction Constant）である。いずれの場合にも上記関係式数2または数3を満足しないモノマーの組合せの場合は、ゲル内モノマー濃度と混合液モノマー濃度との比が各モノマーにおいて実質的に一致することになるので、すでに述べた理由により好ましくない。参考のために、いくつかのラジカル重合性モノマーについて、モノマー固相体積、溶解性パラメーターなどを以下の表1に示す。

【0021】

【表1】

モノマー	モノマーの 固有体積 (Å <sup>3</sup> )	ポリマーの 屈折率	モノマーの 分子重量	溶解性パラメーター (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	
				ポリマー	モノマー
4-メチルシクロヘキシルメタクリレート	185.0	1.4975	182.3	9.16	-
シクロヘキシルメタクリレート	177.6	1.5066	168.2	9.04	8.25
フルリルメタクリレート	159.6	1.5381	166.2	9.93	-
1-フェニルエチルメタクリレート	197.0	1.5487	190.2	9.29	8.52
1-フェニルシクロヘキシルメタクリレート	263.0	1.5645	244.3	8.91	-
ベンジルメタクリレート	180.0	1.5680	176.2	9.54	8.87
1,2-ジフェニルエチルメタクリレート	272.8	1.5816	266.3	9.49	-
オ-クロロベンジルメタクリレート	194.7	1.5823	210.6	9.71	-
p-クロロベンジルメタクリレート	194.7	1.5823	210.6	9.71	9.21
ジフェニルメチルメタクリレート	255.7	1.5933	252.3	9.54	-
ペンタクロロフェニルメタクリレート	236.6	1.608	344.4	10.40	-
ペンタブromoフェニルメタクリレート	270.5	1.71	556.7	10.02	-
メチルメタクリレート	104.4	1.492	100.1	9.20	7.82
スチレン	117.8	1.591	104.0	9.28	8.15
フェニルメタクリレート	163.0	1.5706	162.2	9.65	9.13

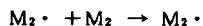
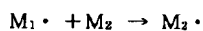
【0022】なお、本発明において用いるラジカル重合性モノマーは、ラジカル重合活性のある官能基、例えばアリル基、アクリル基、メタクリル基およびビニル基のような二重結合を1個有する一官能性モノマーであって、三次元構造の網目状重合体を形成し得る多官能性のモノマーは含まれない。ただし、本発明の目的の範囲内でこれら多官能性モノマーを少量混合して用いることは



差し支えない。

【0023】更に本発明の好ましい条件として、本発明の各モノマーの反応性比 $r$ は0.2以上、より好ましくは0.5以上である。ここで、モノマー反応性比 $r_1$ 、 $r_2$ は、それぞれ下記の式で表わされる任意のモノマー2種( $M_1$ 、 $M_2$ )の共重合反応における重合速度係数の比 $k_{11}/k_{12}$  および $k_{22}/k_{21}$ を示す。

$$\text{反応速度} : k_{11}[M_1 \cdot][M_1]$$



反応速度 :  $k_{12}[M_1 \cdot][M_2]$

反応速度 :  $k_{21}[M_2 \cdot][M_1]$

反応速度 :  $k_{22}[M_2 \cdot][M_2]$

ここで、 $[M_1 \cdot]$ 、 $[M_2 \cdot]$ 、 $[M_1]$ 、 $[M_2]$  は、それぞれポリマー成長ラジカル $M_1 \cdot$ 、ポリマー成長ラジカル $M_2 \cdot$ 、モノマー $M_1$ 、モノマー $M_2$  の濃度を示す。モノマーが2種類の場合には、上記のようにモノマー反応性比は $r_1$ 、 $r_2$ の2種であるが、例えば3種類に増えるとこれは6種となる。3種のモノマーの場合でも好ましくは6種の反応性比のいずれもが0.2以上、更に好ましくは0.5以上である。たとえ、ゲル内未反応モノマー濃度と混合液中のモノマー濃度との比が互いに実質的に相違するモノマーを用いる場合であっても、モノマー反応性比が上記範囲を外れるならば、モノマーは互いに共重合し難いために反応性のよいモノマーが先に重合し、重合体中のモノマー組成比が一方のモノマーのみに偏り、極端な場合にはホモ重合体が生じて、透明重合体の白濁の原因になったり、あるいは重合終期において重合性の悪い方のモノマーが未反応のまま残留するということさえあるために好ましくない。

【0024】本発明に使用されるモノマーは、本発明に規定される条件を満たしていればよく、そのほかに制限はない。前記表1に記載したモノマーから任意に2個以上の複数のモノマーを選択することができる。これらの中でも、ベンジルメタクリレートとメチルメタクリレートの組み合わせは、モノマーの入手のし易さ、得られる光伝送体の透明度、同じく得られた重合体の延伸性などの点から特に好ましい。

【0025】後記の実施例において説明するように、ベンジルメタクリレートとメチルメタクリレートとの混合液を円筒状容器中で容器壁から重合させると、ベンジルメタクリレートが中央部、メチルメタクリレートが内壁側に高濃度に分配された樹脂が得られ、中央部の屈折率が内壁部の屈折率に比べて大きい凸型の光伝送体得られることになる。しかるに、メチルメタクリレートとベンジルメタクリレートのモノマー反応性比 $r$ は、それぞれ0.93と1.05であるから、前記特公昭54-30301号公報および特開昭61-130904号公報などに記載された方法からすれば、円筒状容器の内壁側に反応性比の高いベンジルメタクリレート、中央部に反応性比の低いメチルメタクリレートが高濃度に分配され、中央部の屈折率が内壁部の屈折率に比べて小さい凹型の光伝送体得られるはずである。しかし後記の本発明者らの実験によると、全く正反対の結果となる。

【0026】なお、説明を容易にするために2種のモノマーを例に取り説明したが、本発明に規定される条件を満たしていれば、2種に限らず任意の数のモノマーの混合物でもよい。3種以上のモノマーの混合物の場合にも、それぞれのモノマー間において前記諸条件を満たすことが必要である。また、製造された重合体の透明性を

阻害しない限り、ラジカル重合開始剤のほか任意の添加剤、例えば酸化防止剤などを加えることができる。

【0027】重合が完結した円筒状重合体は、必要に応じて例えば中心部に近い組成を有するモノマーを注入して重合反応を行なう方法、あるいは円筒内部を減圧にしつつガラス転移点以上の温度で処理することにより内部空洞を取り除く方法等によって、内部まで充実した半径方向に屈折率勾配を有する透明ロッド状樹脂を得ることができる。これは、そのままあるいは適宜の加工を施し光伝送体として使用することができる。例えば、得られたロッドを公知の方法により適宜の延伸倍率で延伸し、繊維状として合成樹脂製の光伝送用光ファイバーとすることができる。

【0028】中心部が高屈折率の屈折率分布を有する円柱状の伝送体は、凸レンズ作用を有する棒状レンズ、光通信用光ファイバーなどに、また中心部が低屈折率の屈折率分布を有する円柱状の伝送体は、凹レンズ作用を有する棒状レンズなどの光伝送体に使用できる。断面が矩形の容器中で反応させると、凸レンズ作用または凹レンズ作用を有する板状レンズを製造することができる。

【0029】

【実施例】実施例により本発明を更に説明する。

<実施例1>水平に保持したガラス管内にメチルメタクリレート(MMA)を入れ、両端をシールした後、回転数1000rpmで回転させながら常法に従い熱重合させることにより、外径20mm、内径15mmの分子量10万のポリメチルメタクリレート(PMMA)からなる重合管を得た。外側のガラス管を壊して除いた後、水平に保持され中心軸のまわりに回転する上記重合管内に、連鎖移動剤としてn-ブチルメルカプタンを0.15重量%および重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド(BPO)を0.50重量%加えたMMAとベンジルメタクリレート(BzMA)の混合液(仕込重量比4:1)を、10時間を費やして徐々に仕込みながら70℃で反応させた。更に、70℃で20時間大気下で熱重合させた。重合の間、重合管は回転数1000rpmで回転させた。重合後、パイプ内部を減圧にしつつ130℃で10時間熱処理し、内部まで充実した透明ロッド状樹脂を得ることができた。更に、減圧熱処理として0.2mmHgに減圧し、20時間、80℃に保持した。生成重合体中の残存モノマーの含有量を測定したところ、その量は0.5重量%以下であった。重合管内部の重合体と重合管とは一体となっていたので、次にこれを一体のまま両端をカットし、250℃に設定された円筒型加熱筒内で間接加熱を行いながら熱延伸することにより直径0.6mmの光ファイバーを得た。得られた光ファイバーについて横方向干渉法により半径方向の屈折率分布を測定したとこ



ろ、ほぼ全長にわたって一様に図1に示す分布を有していた。図1において、縦軸は最も高い屈折率と特定の距離における屈折率との差( $\Delta n$ )を示す(以下同じ)。

【0030】＜実施例2＞水平に保持したガラス管内にMMAとBzMAを重量比4:1で仕込み、両端をシールした後、回転数1000rpmで回転させながら常法に従い熱重合させることにより、外径10mm、内径6mmの分子量10万のMMA/BzMA共重合体からなる重合管を得た。外側のガラス管を壊して除いた後、水平に保持され中心軸のまわりに回転する上記重合管内で、実施例1と全く同様にしてMMAとBzMAとを重合させた。重合後、熱処理および減圧処理も同様に行ったところ、重合体中の残存モノマーの含有量は0.5重量%以下であった。更に実施例1と同様に熱延伸処理を行い直径0.6mmの光ファイバーを得た。得られた光ファイバーについて横方向干渉法により半径方向の屈折率分布を測定したところ、ほぼ全長にわたって一様に図2に示す分布を有していた。

【0031】＜実施例3＞実施例1において、BzMAの代わりにフェニルメタクリレート(PhMA)を用いた他は同様にして実験することにより直径0.6mmの光ファイバーを得た。得られた光ファイバーについて測定したところ、図1に示したものと同様の屈折率分布を有していた。

【0032】＜実施例4＞実施例1と同様にして得られた3本のPMMA管に、MMAとBzMAを、仕込重量比3:1、4:1、5:1でそれぞれ仕込み、連鎖移動剤としてn-ブチルメルカプタンを0.15重量%および重合開始剤として有機過酸化化合物(商品名:パーヘキサ3M、日本油脂社製)を0.5重量%加えた後、90℃で20時間大気下で熱重合させた。重合の間、重合管は1000rpmで回転させた。その後、実施例1と同様に熱延伸することによりそれぞれ直径0.6mmの光ファイバーを得た。得られた3本の光ファイバーについて、屈折率分布を測定したところ、中心部と周辺部の屈折率差が、それぞれ最大で0.017、0.014および0.012であり、連続的に屈折率が変化していた。

【0033】＜実施例5＞実施例1において、BzMAの代わりに、p-クロロベンジルメタクリレート(CBzMA)、1-ナフチルメタクリレート(NMA)およびp-ブロモベンジルメタクリレート(BBzMA)をそれぞれ用いたほかは同様に実験することにより、それぞれ直径0.6mmの光ファイバーを得た。得られた光ファイバーについて測定した結果、いずれも図1に示した

ものと同様の連続した凸型の屈折率分布を有していた。

【0034】＜実施例6＞実施例2において、BzMAの代わりにPhMAを用いたほかは同様にして直径0.6mmの光ファイバーを得た。得られた光ファイバーについて測定したところ、図2に示したものと同様の屈折率分布を有していた。

【0035】

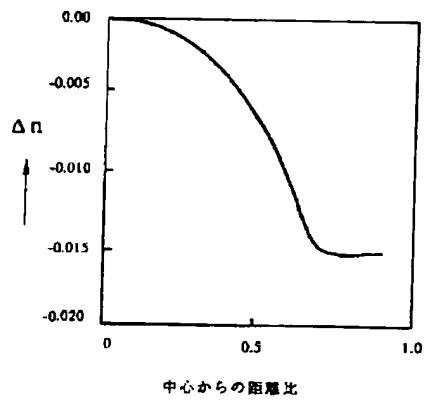
【発明の効果】本発明により、従来のモノマー共重合性比の悪いモノマーを用いる方法における、ホモ重合体の生成に起因する相分離と白濁の危険性、重合速度が大きく異なることに起因する残存モノマーの問題、反応完結に時間がかかると等の問題が改善され、良好な多モードのグレーデッドインデックス(GI)型の屈折率勾配をもつ光伝送体、例えば光ファイバーあるいは光学レンズが得られる。また、熱可塑性の樹脂からなるので、後加工として延伸加工が可能であるために、所望の形状のファイバーを容易に得ることができる。前記実施例において説明したように、ベンジルメタクリレートとメチルメタクリレートあるいはフェニルメタクリレートとメチルメタクリレートとの混合液を円筒状容器中で器壁側から重合させると、ベンジルメタクリレートあるいはフェニルメタクリレートが中央部、メチルメタクリレートが内壁側に高濃度に分配された中央部の屈折率が内壁部の屈折率に比べて大きい凸型の光伝送体がそれぞれ得られる。しかるに、メチルメタクリレートとベンジルメタクリレートのモノマー反応性比 $r$ は、それぞれ0.93と1.05であり、メチルメタクリレートとフェニルメタクリレートのそれは、それぞれ0.56と1.72であるところから、前記特公昭54-30301号公報および特開昭61-130904号公報などに記載された方法からすれば、円筒状容器の内壁側にベンジルメタクリレートあるいはフェニルメタクリレート、中央部にメチルメタクリレートが高濃度に分配された、中央部の屈折率が内壁部の屈折率に比べて小さい凹型の光伝送体がそれぞれ得られるはずである。しかし上記のように本発明者らの実験によると全く正反対の結果となる。従って、本発明は前記特許公報に記載された発明から想到し得ないことを意味する。

【図面の簡単な説明】

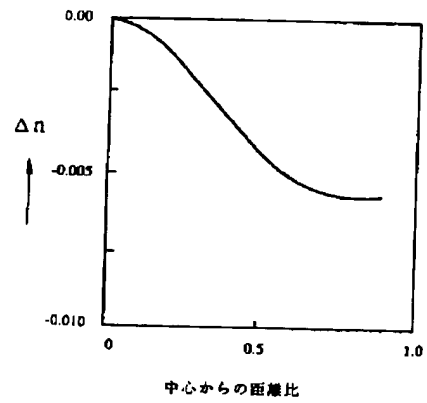
【図1】実施例1で得られた光ファイバーの半径方向における屈折率分布を示すグラフである。

【図2】実施例2で得られた光ファイバーの半径方向における屈折率分布を示すグラフである。

【図1】



【図2】




---

フロントページの続き

(72)発明者 宮田 省吾  
神奈川県横浜市鶴見区栄町通3-32-1

(72)発明者 寺内 かえで  
神奈川県川崎市幸区小向仲野町8-3-103